


PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR SPACER**Publication number:** JP2004233998**Publication date:** 2004-08-19**Inventor:** LEE SHUNKEN; SEI BAIKA; RIN HAKUSEN; SHI SHUNAN; KYO HAKUGI**Applicant:** QIMEI INDUSTRY CO LTD**Classification:**

- international: C08F265/00; G02F1/1339; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; C09D4/00; C09D5/00; C09D163/00; C08F265/00; G02F1/13; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; C09D4/00; C09D5/00; C09D163/00; (IPC1-7): C09D4/00; C09D5/00; C09D163/00; G03F7/004; G02F1/1339; G03F7/032; G03F7/033

- european:**Application number:** JP20040016640 20040126**Priority number(s):** TW20030102282 20030130**Also published as:** JP2004233975 (/**Report a data error he****Abstract of JP2004233998**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition for spacers which adopts a flow coating method in the case of coating a large-sized substrate for a liquid crystal display, is so excellent in uniformity of coating within the substrate as not leaving linear traces (including horizontal linear traces and vertical linear traces) and cloudy traces, and ensures a small film thickness variation in the periphery of the substrate.

SOLUTION: The photosensitive resin composition for spacers comprises (A) an alkali-soluble resin, (B) : polymerizable compound having an ethylenically unsaturated bond, (C) a photopolymerization initiator and (D) a solvent, and the photosensitive resin composition has a viscosity of 3.0-18.0 cps at 25[deg.]C, solid content of 10-35 wt.% and a contact angle of ≤ 21 [deg.] between the photosensitive resin composition and a large-sized substrate for a liquid crystal display.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIP

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-233998

(P2004-233998A)

(43) 公開日 平成16年8月19日 (2004.8.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004	G03F 7/004 511	2H025
G02F 1/1339	G03F 7/004 501	2H089
G03F 7/032	G02F 1/1339 500	4J038
G03F 7/033	G03F 7/032 501	
// C09D 4/00	G03F 7/033	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-16640 (P2004-16640)	(71) 出願人	594006345
(22) 出願日	平成16年1月26日 (2004.1.26)		奇美実業股▲分▼有限公司
(31) 優先権主張番号	092102282		台湾台南県仁徳郷三甲村59之1号
(32) 優先日	平成15年1月30日 (2003.1.30)	(74) 代理人	100087642
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)		弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春
		(72) 発明者	李俊賢
			台湾台南市裕忠一街93號
		(72) 発明者	盛培華
			台湾台南市崇學路210號12樓之1
		(72) 発明者	林伯宣
			台湾台南市北區公園路321巷13號3樓
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スペーサー用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】液晶ディスプレイ用大型基板に塗布する際に、流延塗布法を採用し、線状残痕（水平線状残痕と垂直線状残痕を含む）、雲状残痕を生じることなく、基板内部の塗布均一性に優れており、且つ基板周辺の膜厚偏差が低いスペーサー用感光性樹脂組成物。

【解決手段】スペーサー用感光性樹脂組成物は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)溶剤を含むスペーサー用感光性樹脂組成物であって、該感光性樹脂組成物は25℃における粘度が3.0～18.0cpsの範囲にあり、固形分の含量が10～35重量%で、感光性樹脂組成物と液晶ディスプレイ用大型基板との接触角が21度以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流延塗布法により液晶ディスプレイ用大型基板に塗布されるスペーサー用感光性樹脂組成物であって、当該スペーサー用感光性樹脂組成物は、

- (A)アルカリ可溶性樹脂、
- (B)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、
- (C)光重合開始剤、及び
- (D)溶剤を含有し、

25℃における粘度が3.0～18.0cpsの範囲にあり、固形分の含量が10～35重量%で、且つ、該感光性樹脂組成物は、液晶ディスプレイ用大型基板との接触角が21度以下であるスペーサー用感光性樹脂組成物。 10

【請求項 2】

前記溶剤(D)は、25℃における飽和蒸気圧が4.5mm-Hg以下である請求項1記載のスペーサー用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記アルカリ可溶性樹脂(A)は、(a1)不飽和カルボン酸モノマーから誘導される構成単位、(a2)エポキシ基含有不飽和モノマーから誘導される構成単位、並びに(a3)前記(a1)及び(a2)以外のオレフィン性不飽和モノマーから誘導される構成単位からなる共重合体である請求項1記載のスペーサー用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記液晶ディスプレイ用大型基板は、その基板の少なくとも一辺の長さが800mm或は800mm以上である請求項1記載のスペーサー用感光性樹脂組成物。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶ディスプレイ用大型基板に塗布する際に、流延塗布法を採用して好適に塗布することのできる液晶ディスプレイ用のスペーサー感光性樹脂組成物に関するものであり、特に線状残痕（水平線状残痕及び垂直線状残痕を含む）、雲状残痕を生じることなく、基板内部の塗布均一性に優れており、基板周辺の膜厚偏差が低くて、且つアルカリ性現像液を用いて現像することができるスペーサー用感光性樹脂組成物に関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

従来より、液晶ディスプレイの製造に際しては、二枚のガラス基板の固定間隔を一定に保持するために、ガラスビーズ又はプラスチックビーズ等のスペーサービーズを、基板間に散布させることが知られている。これらのスペーサービーズはガラス基板上にランダムに散布されることから、常に赤(R)、緑(G)、青(B)の画素部位に偏る傾向があり、その結果、入射光は散乱されて液晶ディスプレイのコントラストが低下する問題があった。

【0003】

これらの問題を改良するためにスペーサーをフォトリソグラフィ技術により形成する方法が提案されている。この方法によれば感光性樹脂スペーサーは、基板上に現像した後 40 にドット状やストライプ状のスペーサーに形成され、且つR、G、B画素以外の区域にもスペーサーを散布乃至存在させ得ることから、上記の問題を解決できる。またこの方法によれば、セルギャップを感光性樹脂の塗布膜厚によりコントロールできることから、セルギャップ幅のコントロールが容易で、高解析度の液晶ディスプレイ(LCD)を得ることができる。

【0004】

一方、液晶ディスプレイの製造において、基板サイズの大型化は必然の傾向であって、最初の320mm×400mmの第一世代基板から、370mm×470mmの第二世代基板、550mm×650mmの第三世代基板を経て、近年では680mm×880mm 50 ～730mm×920mmの第四世代基板が開発されるに至っている。基板サイズの大型

化の目的としては、大型ディスプレイのニーズへの対応、製造コストの低減化等が挙げられる。今後基板サイズの大型化に関する動向は、少なくとも一辺の長さが1000mm以上となる第五世代以上の基板に向かっており、かかる基板としては、例えば960mm×1100mm、1100mm×1250mm、1100mm×1300mm、1500mm×1800mm、1800mm×2000mm等が挙げられる。

【0005】

基板のサイズが550mm×650mm以下の場合、一般にスパーサー用感光性樹脂材料は回転塗布法で基板上に塗布されるが、かかる回転塗布法では、基板の周辺部分に厚さが増す傾向があり、その結果、液晶膜の厚さが不均一となって液晶を現像する時に色相が不均一で画質が悪くなる。また回転塗布法を用いた時に於ける感光性樹脂材料の利用率は、わずか10%以下であることから、感光性樹脂材料の浪費、生産効率が低下する。

【0006】

基板サイズが730mm×920mm以上の場合、単位面積当たりの感光性樹脂材料の使用量を節約するために、感光性樹脂材料の塗布方式は、回転塗布法から流延一回転塗布法 (slit-spin coating) に変更される。この方法では感光性樹脂材料を流延塗布法で基板に塗布し、次いで基板を回転して、感光性樹脂材料を基板上に均一に分布させることができる。この流延・回転塗布方式の利点は感光性樹脂材料の使用量が大幅に低減され、材料の利用効率は約20%になる点であるが（回転塗布法における材料の利用効率は約10%である）、一方で、基板の周辺部において不要に極厚となったレジスト分を除去することができないため、洗浄設備及び洗浄液等のコストも増えるという欠点がある。

【0007】

今後、基板サイズが大型化し、少なくとも一辺の長さが1000mm以上となった時には、感光性樹脂材料の使用効率を改良するために、感光性樹脂材料の塗布方式は“非回転塗布”の方式が使用されることが確実視されており、例えば、回転塗布を使わない流延塗布という方法（以下、流延塗布法と称す）の使用が検討されている。例えば非特許文献1には、流延塗布法を用いて基板の大型化に対応した第五世代のカラーフィルターの製造についての技術及び装置が述べられている。また、非特許文献2には、流延塗布装置を液晶ディスプレイ製造技術に応用したことが述べられている。

【0008】

上述の流延塗布は回転塗布と異なり、感光性樹脂材料の利用効率が100%で、感光性樹脂材料の費用が大幅に低減されると共に、基板の周辺部の不要のレジスト分がなくなり、洗浄設備及び洗浄液等のコストが増えるという欠点が改良される。その結果、製造コストを有効に削減することができる。

【0009】

しかし流延塗布法を使用した場合には、線状残痕、雲状残痕が生じ易く、また基板内部の塗布均一性が悪くなって、基板周辺の膜厚偏差が高いという問題があることから、特に最近のテレビ、パソコン等の大型画面化に伴い画面全体の均一性を確保することが困難になってきた。

【非特許文献1】株式会社テクノタイムズ社発行、2002年11月号の「月刊ディスプレイ」第36頁

【非特許文献2】工業調査会発行、2002年6月号別冊「電子材料」（日本語版）第107頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、感光性樹脂材料の利用効率を高め且つ製造コストの増大を抑えながらも、液晶ディスプレイ用大型基板に塗布する際に、線状残痕（水平及び垂直線状残痕を含む）、雲状残痕を生じることなく、基板内部の塗布均一性に優れており、基板周辺の膜厚偏差が低くて、且つ流延塗布法に適合するスパーサー用感光性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物により解決される。

即ち本発明は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)溶剤を含むスペーサー用感光性樹脂組成物であって、該感光性樹脂組成物は25℃における粘度が3.0~18.0cpsの範囲にあり、固形分の含量が10~35重量%で、且つ感光性樹脂組成物と液晶ディスプレイ用大型基板との接触角が21度以下であるスペーサー用感光性樹脂組成物である。

【0012】

更に本発明は、流延塗布法により液晶ディスプレイ用大型基板に塗布されるスペーサー用感光性樹脂組成物であって、当該スペーサー用感光性樹脂組成物は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、(C)光重合開始剤、及び(D)溶剤を含有し、25℃における粘度が3.0~18.0cpsの範囲にあり、固形分の含量が10~35重量%で、且つ、該感光性樹脂組成物は、液晶ディスプレイ用大型基板との接触角が21度以下であるスペーサー用感光性樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0013】

本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物は、後述の比較例1~3又は比較例5からも分かるように、樹脂組成物の粘度が18.0cpsを超えると、塗布、プリベークした後にスペーサー膜に線状残痕が生じる。また後述の比較例4, 6の評価結果からも分かるように、感光性樹脂組成物の粘度が3.0cps未満の場合、或いは固形分が10重量%未満の場合は、塗布、プリベークした後にスペーサー膜に雲状残痕が生じ、基板内部の塗布均一性が悪くなる。更に比較例7の評価結果からも分かるように樹脂組成物と大型基板との接触角が21度を超えると、大型基板上に成型したスペーサー膜の膜厚偏差が5%を超える。一方、本発明によれば、樹脂組成物の粘度、固形分、溶剤(D)の飽和蒸気圧、及び感光性樹脂組成物と大型基板との接触角等の条件を本発明の範囲内に調整することにより、線状残痕、雲状残痕を生じることなく、基板内部の塗布均一性に優れ、且つ基板周辺の膜厚偏差が低く、そして流延塗布法によって液晶ディスプレイ用の大型基板に適合できるスペーサー用感光性樹脂組成物を提供することができる。更に本発明により、大型化された基板の生産効率を第四世代の基板に比べて約2倍とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

(A)アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(A)は、アルカリ性水溶液に可溶である樹脂を指し、例えばカルボキシ基を有する共重合体、フェノールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0015】

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂は、構成単位(a1)を形成する不飽和カルボン酸モノマー、構成単位(a2)を形成するエポキシ基含有不飽和モノマー及び構成単位(a3)を形成するその他の不飽和モノマーより構成された共重合体である。

【0016】

上記のアルカリ可溶性樹脂(A)中における構成単位(a1)の構成比率は、好ましくは5~50重量部であって、かかる構成単位(a1)を形成する不飽和カルボン酸モノマーの具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸、エチルアクリル酸及び桂皮酸等の不飽和モノカルボン酸類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸及び無水シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸(無水物)類、3価以上の不飽和多価カルボン酸(無水物)類等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸モノマーの中でより好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。それぞれの不飽和モノマーは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】

また上記のアルカリ可溶性樹脂(A)中における構成単位(a2)の構成比率は、好ましくは10～70重量部であって、かかる構成単位(a2)を形成するエポキシ基含有不飽和モノマーの具体的な例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテルp-ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中で好ましくはメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル及びp-ビニルベンジルグリシジルエーテルである。

10

【0018】

そして上記のアルカリ可溶性樹脂(A)中における構成単位(a3)の構成比率は、好ましくは0～70重量部であって、かかる構成単位(a3)を形成するその他の不飽和モノマーの具体的な例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸鎖状アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等のアクリル酸鎖状アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルエステル；またはスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等が挙げられる。これらの中でスチレン、t-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、p-メトキシスチレンが好ましい。それぞれのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

【0019】

本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)の製造に使用される溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、メチルエチルケトン及びアセトンが挙げられる。これらの中でジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましい。これらの溶媒は単独でまたは併用して用いることができる。

30

40

【0020】

アルカリ可溶性樹脂(A)の製造には、一般的なラジカル重合開始剤を使用することができる。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルペルオキシド等の過酸化物を使用することができる。

【0021】

本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)の重量平均分子量は、一般に3,000～100,000、好ましくは4,000～80,000、更に好ましくは5,000～60,000

50

である。アルカリ可溶性樹脂は単独でまたは2種以上を混合して使用することにより、アルカリ可溶性樹脂(A)の分子量を制御することができる。

なお、アルカリ可溶性樹脂(A)として、かかる(a1)~(a3)のモノマーからなる共重合体を使用することにより、当該樹脂(A)はアルカリ可溶性に優れ、且つこれを用いて形成された感光性樹脂組成物は紫外線硬化性に優れたものとなり、更に優れた機械特性、熱的特性のスペーサーを形成することができる。

【0022】

(B)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物

本発明におけるエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(B)の使用量は、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5~220重量部、更に好ましくは50~140重量部である。

【0023】

本発明におけるエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(B)は、1個以上のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和化合物からなる。エチレン性不飽和基を1個有するエチレン性不飽和化合物としては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、テトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタプロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0024】

またエチレン性不飽和基を2個以上有するエチレン性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下、「EO」と略記する。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下、「PO」と略記する。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート

アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0025】

上記エチレン性不飽和化合物のうち、特に好ましいものとしてはトリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートが挙げられる。

【0026】

(C)光重合開始剤

本発明における光重合開始剤(C)の使用量は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(B)100重量部に対して好ましくは0.02～60重量部、更に好ましくは0.5～30重量部である。

【0027】

かかる光重合開始剤(C)としては、アセトフェノン系化合物とビイミダゾール系化合物から選ばれる。そのうちアセトフェノン系化合物としては、例えばp-ジメチルアミノアセトフェノン、 α, α' -ジメトキシアゾキシアセトフェノン、2,2'-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェノール]、2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノンが挙げられる。

【0028】

またビイミダゾール系化合物としては、例えば2-(o-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(2-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらの中で2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-(2-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体を併用した光重合開始剤の効果が比較的好ましい。

【0029】

本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物は更にベンゾフェノン系化合物の光重合開始剤を添加してもよく、かかるベンゾフェノン系化合物の光重合開始剤として具体的には、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等がある。その他に、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、2,4,6-トリメチル-ベンゾイルジフェニルホスフィン酸化物、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンジルホスフィン酸化物等のアシルホスフィン酸化物類、アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類、塩化フェナシル、トリブロムメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物、ジ-tert-ブチルペルオキシド等の過酸化物がある。これらの中でベンゾフェノン系化合物が好ましく、特に4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンの効果が最も優れている。

【0030】

本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(A)、エチレン性不飽

和結合を有する重合性化合物(B)、及び光重合開始剤(C)を均一に混合調製して得られる。通常は本発明のスぺーサー用感光性樹脂組成物に適当な有機溶媒を加えて組成物を溶解させ、溶液状態にして用いられる。

【0031】

(D)溶剤

本発明に使用される溶剤は、他の有機成分と相互溶解し易い有機溶媒から選択される。かかる溶剤(D)は、25℃における飽和蒸気圧が4.5 mm-Hg以下、好ましくは4.0 mmHg以下、更に好ましくは3.8 mmHg以下である。該溶剤(D)の25℃における蒸気圧が4.5 mmHg以下であると、スぺーサー用感光性樹脂組成物を液晶ディスプレイ用大型基板に塗布した後に雲状残痕を生じにくい。

10

【0032】

飽和蒸気圧の測定は一般に公知の方法を使用できるが、本発明においてはトランスピレーション法(気体流通法)を用いることにより、当該溶剤(D)の飽和蒸気圧をより正確に測定できる。

【0033】

本発明における溶剤(D)の使用量は、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して500~2,500重量部、更に好ましくは550~2,000重量部である。

【0034】

本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤(D)としては、エーテル類及びエステル類の溶剤を用いることができ、エーテル類としては、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。一方エステル類としては、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。これらの溶媒のうちジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチルが好ましい。前記溶媒は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0035】

本発明のスぺーサー用感光性樹脂組成物においては、その塗布性能を高めるために界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、通常は0~6重量部、好ましくは0~3重量部である。

【0036】

上記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業社製)、SF-8427(東レ・ダウコーニング・シリコン社)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業社製)、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子社製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

40

【0037】

本発明のスぺーサー用感光性樹脂組成物は、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)以外の高分子化合物、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線

50

吸収剤、凝集防止剤、架橋剤および希釈剤等を配合することができる。本発明において、かかる添加物の使用量は、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して通常は0~10重量部、好ましくは0~6重量部、更に好ましくは0~3重量部である。

【0038】

これら添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤、及びポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の、アルカリ可溶性樹脂(A)以外的高分子化合物、及びビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤、及び2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤、及び2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤、商品名エピコート1031S(ジャパンエポキシレジン社)等のエポキシ系化合物又は樹脂からなる架橋剤、商品名RE801、RE802(帝国インキ社)のような希釈剤を挙げることができる。

【0039】

本発明のスプレー用感光性樹脂組成物は、室温(25℃)における粘度が3.0~18.0cps、好ましくは4.0~16cps、更に好ましくは5.0~14.0cpsである。その粘度が3.0cps未満であると塗布後に雲状残痕を生じやすく、且つ基板内部の塗布均一性が悪くなる。一方、その粘度が18.0cpsを超えると塗布後に線状残痕を生じやすい。上記感光性樹脂組成物の粘度は25℃の恒温下でE型回転粘度計にて回転数6rpmの条件で測定した。また本発明の感光性樹脂組成物の粘度は、アルカリ可溶性樹脂(A)、溶剤(D)及び添加物の種類と使用量により調整又は制御することができる。

【0040】

本発明のスプレー用感光性樹脂組成物の固形分含量は、通常は10~35重量%、好ましくは12~32重量%、更に好ましくは15~30重量%である。固形分含量が10重量%未満であると塗布後に雲状残痕を生じやすい、且つ基板内部の塗布均一性が悪くなる。固形分含量が35重量%を超えると塗布後に線状残痕を生じやすい。固形分の測定方法は加熱法で測定した。本発明において固形分は、溶剤(D)、アルカリ可溶性樹脂(A)、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(B)及び添加物の種類と使用量により調整又は制御することができる。

【0041】

本発明のスプレー用感光性樹脂組成物は、液晶ディスプレイ用大型基板との接触角が、通常は21度以下、好ましくは5~18度、更に好ましくは7~15度である。その接触角が21度を超えると基板内部の塗布均一性が悪くなり、且つ基板周辺の膜厚偏差が高くなる。特に当該接触角が5~18度範囲内にあると、基板周辺の膜厚偏差現象(膜厚偏差が高くなる現象)が生じなくなる。この接触角は、液滴法(Sessile Drop法)により測定することができる。より具体的には、大型ガラス基板にスプレー用感光性樹脂組成物を滴下し、滴下後、30秒後の角度を接触角計(協和界面科学株式会社製CA-VP150型接触角計)を用いることで測定することができる。本発明において、該接触角は、溶剤(D)の選択、アルカリ可溶性樹脂(A)の種類、及び適当な界面活性剤その他の添加物(例えば希釈剤)を添加することによって調整又は制御することができる。

【0042】

本発明のスプレー用感光性樹脂組成物は、上記成分(A)~(D)を各種の混合機を使用し、混合することにより溶液状態として調製した後、大型基板に流延塗布によって塗布し、

プリベークにより溶剤を除去することによって感光性樹脂組成物層を形成する。プリベークの条件は各成分の種類、配合割合によっても異なるが、通常は70℃～90℃で1分～15分間程度である。プリベークした後、感光性樹脂組成物層に所定のパターンマスクを介して露光してから、例えば23±2℃の現像液で通常は30秒～5分現像して不要な部分を除去することにより、所定パターンを形成する。露光の際に使用される光線としてはg線、h線、i線等の紫外線が好ましい。紫外線照射装置としては高圧水銀灯、メタルハライドランプを用いることができる。

【0043】

大型基板としては、例えば液晶ディスプレイ等に用いられる無アルカリ性ガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス及びこれらのガラスに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられる。これらの基板は一般に各画素を隔離するブラックマトリックス（遮光膜）が形成されている。また上記の大型基板は、少なくとも一辺の長さが800mm或は800mm以上のものであって、好ましくは少なくとも一辺の長さが1000mm或は1000mm以上であり、これらの大型基板において、本発明に係るスペーサー用感光性樹脂組成物は、より好適に使用することができる。但しこのことは、本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物を、上記大型基板以外の基板、即ち、全ての一辺の長さが800mmを超えない基板に使用することを妨げるものではない。本発明のスペーサー用感光性樹脂組成物は、かかる全ての一辺の長さが800mmを超えない基板に使用する場合であっても、感光性樹脂材料の利用効率を高め且つ製造コストの増大を抑えながらも、線状残痕（水平及び垂直線状残痕を含む）、雲状残痕を生じさせることなく、基板内部の塗布均一性に優れ、基板周辺の膜厚偏差が低くて、且つ流延塗布法に適合することができる。

【0044】

また現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解させたアルカリ性水溶液を使用することができる。なおこのようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後に水で洗浄し、更に圧縮空気や圧縮窒素で風乾することによってパターンを形成することができる。その後このパターンをホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150℃～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5分～60分間、オーブン中では30～90分間加熱処理（ポストベーク）をすることによって、目的とする画素パターンを得ることができる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0046】

〔アルカリ可溶性樹脂(A)の合成例〕

<合成例 a>

窒素ガス雰囲気の下で、窒素ガス導入口、攪拌器、加熱器、冷却管および温度計を備えた1000mlの4ツ口フラスコに、メタクリル酸モノマー（以下、MAAと称す）30重量部、メタクリル酸グリシジルモノマー（以下、GMAと称す）25重量部、*t*-ブチルメタクリレートモノマー（以下、TBMAと称す）25重量部、スチレンモノマー（以下、SMと称す）20重量部、及びジエチレングリコールジメチルエーテル溶剤（diglyme）240重量部をフィードした。各モノマーのフィード方式は一括添加方式とした。この4ツ口フラスコの内容物が攪拌されている状態でオイルバスの温度を85℃まで上げた。そして、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(AMBN)2.4重量部をジエチレングリコー

ルジメチルエーテル (diglyme) 20重量部に溶かし、該溶液の5等分の量を一時間ごとに4ツ口フラスコ内に添加した。溶液の温度を85℃に上昇させ、この温度を6時間保持し、重合完成後に4ツ口フラスコから重合体を取り出して、溶剤を揮発し、重量平均分子量(Mw)が31,024であるアルカリ可溶性樹脂aを得た。該アルカリ可溶性樹脂aにおける各モノマーから誘導される構成単位の比率は、MAAから誘導される構成単位が30重量部、GMAから誘導される構成単位が25.2重量部、TBMAから誘導される構成単位が25.3重量部、SMから誘導される構成単位が19.5重量部であった。

【0047】

<合成例b～e>

単量体の種類及び用量、重合開始剤の用量を変えた以外、合成例aと同様な操作方法によりアルカリ可溶性樹脂b～eを得て、その分子量を評価した。製造条件及び得られた樹脂の重量平均分子量を表1に示す。

【0048】

〔スプレー用感光性樹脂組成物の調製〕

<実施例1～7及び比較例1～7>

上述の合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂(A)100重量部(固形分)を使って、表2に示す成分、即ちエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(B)と、光重合開始剤(C)と、その他の添加剤とを混合し、溶剤(D)に溶解、混合させて、スプレー用感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

【0049】

〔評価の方式〕

表2の各種スプレー用感光性樹脂組成物を振動かき混ぜ機で混合して、しかる後に流延塗布により1100mm×960mmの大型ガラス基板に15μmの塗膜を塗布し、そして85℃で5分間プリベークした後、感光性樹脂組成物の塗膜を得て、その塗膜を以下の項目について評価し、その結果を表2に示した。そしてこの感光性樹脂組成物塗膜に、所定のパターンマスクを介して紫外線(露光機Canon PLA-501F) 300mJ/cm²を照射して、23±2℃の現像液に2分間浸漬した後、純水でリンスした。これらの操作により不要な部分は除去され、更に200℃で40分間ポストベークしてガラス基板上に画素パターンを得た。そして以下の評価項目に従って評価し、その結果を表3に示した。

【0050】

〔評価項目〕

「粘度」 感光性樹脂組成物の粘度を25℃の恒温下でE型回転粘度計(東京精密社製)にて回転数6rpmの条件下で測定した。表2に示す値の単位はセンチポアズ(cps)である。

【0051】

「固形分」 スプレー用感光性樹脂組成物5ccをアルミニウム盤に滴下し、220℃、30分間の乾燥処理をした。その乾燥前後の重量差により固形分を計算した。表2に示す値の単位は重量%である。

【0052】

「接触角」 液滴法により、スプレー用感光性樹脂組成物を大型ガラス基板に滴下して、滴下30秒後の角度を接触角計(協和界面科学株式会社製CA-V P150型接触角計)を用いて測定した。表2に示す値の単位は度である。

【0053】

「飽和蒸気圧」 トランスピレーション法(気体流通法)を用いて25℃にて測定した。表2に示す値の単位はmmHgである。

【0054】

「線状残痕」 流延塗布法により、スプレー用感光性樹脂組成物を1100mm×960mmの大型ガラス基板に塗布し、且つ85℃で5分間プリベークした後、感光性樹脂組成物の塗膜を得た。そしてナトリウムランプを用いて“線状残痕”の現象を目視で検査し、以下の基準に従って評価した。その結果を表3に示す。線状残痕は水平線状残痕及び垂

直線状残痕を含んでおり、その形状は図1に示した様に現れる。

○：線状残痕無し

△：線状残痕が少しあるが顕著ではない

×：線状残痕有り

【0055】

「雲状残痕」 流延塗布法により、スパーサー用感光性樹脂組成物を1100mm×960mmの大型ガラス基板に塗布し、且つ85℃で5分間プリベークした後、感光性樹脂組成物の塗膜を得た。そしてナトリウムランプを用いて“雲状残痕”の現象を目視で検査し、以下の基準に従って評価した。その結果を表3に示す。雲状残痕の形状は図1に示した様に現れる。

10

○：雲状残痕無し

△：雲状残痕が少しあるが顕著ではない

×：雲状残痕有り

【0056】

「基板内部の塗布均一性」 流延塗布法により感光性樹脂組成物を1100mm×960mmの大型ガラス基板に塗布し、且つ85℃で5分間プリベークした後、感光性樹脂組成物の塗膜を得た。Tencor社製のα-step型の針接触式測定器を用いて塗膜の膜厚を測定した。この膜厚の測定点を図2に示す。

【0057】

膜厚FT(avg)として、9つの測定点、即ち(x [mm], y [mm])が、(240,275), (480,275), (720,275), (240,550), (480,550), (720,550), (240,825), (480,825), (720,825)の位置における膜厚の平均値を得、FT(x,y)_{max}として、前記9つの測定点における膜厚の中の膜厚最大値を得、FT(x,y)_{min}として、前記9つの測定点における膜厚の中の膜厚最小値を得て、これらの値に基づく下式の算定結果から、以下の基準により基板内部の塗膜均一性を評価した。その結果を表3に示す。

【式1】

【0058】

$$\frac{FT(x,y)_{\max} - FT(x,y)_{\min}}{2 \times FT(\text{avg})} \times 100\%$$

30

○：3%未満

△：3～5%

×：5%を超える

【0059】

「基板周辺の膜厚偏差」 前記「基板内部の塗布均一性」の評価と同じようにTencor社製のα-step型の針接触式測定器を用いて9つの測定点における膜厚の平均値(FT(avg))を得、またFT(edge)として、基板周辺(x [mm], y [mm])が(10,550)の位置における膜厚を得て、これらの値(絶対値)に基づいて以下の基準により基板周辺の膜厚偏差を評価した。その評価結果を表3に示す。

40

【0060】

○：| (FT(edge) - FT(avg)) / FT(avg) | × 100% < 3%

△：| (FT(edge) - FT(avg)) / FT(avg) | × 100% = 3～5%

×：| (FT(edge) - FT(avg)) / FT(avg) | × 100% > 5%

「モノマーから誘導される構成単位の比率」 フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrometer、Nicolet社製、Nexus 470) により測定し、その結果を表1に示した。表1に示す値の単位は重量部である。

「重量平均分子量 (Mw)」 ウォーターズ (Waters) 社のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置を用いて下記の条件で測定した。その測定結果を表1に示す。

カラム：KD-806M

50

検出器：Water RI-2410

移動相：THF（流速1.0c.c./min）

標準分子量のポリスチレンを測定基準とする。

以上に述べた内容は、本発明の比較的良い実施例であり、それをもって本発明の実施範囲を限定するものではない。本発明の請求特許の範囲及び発明説明書内容に基づいて行った容易又は均等な変更及び修飾は、すべて本発明の請求特許の範囲に記載した技術の範疇に含まれるものと主張する。

【0061】

表 1、アルカリ可溶性樹脂 (A) を製造する各組成比率

樹脂	反応条件							樹脂の物性			
	フィードの組成 (重量部)							モノマーから誘導される構成単位の比率 (重量部)			
	MAA	GMA	TBMA	SM	AMBN	Diglyme	反応温度 (°C)	MAA	GMA	TBMA	SM
a	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5
b	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6
c	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2
d	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4
e	30	30	25	15	6.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6

重畳平均分子量
(Mw)

MAA	メタクリル酸モノマー	methacrylic acid
GMA	グリシジルメタクリレート	glycidyl methacrylate
TBMA	t-ブチルメタクリレート	t-butyl methacrylate
SM	スチレンモノマー	styrene monomer
AMBN	2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオニトリル	2,2'-azobis-2-methyl butyronitrile
Diglyme	ジエチレングリコールジメチルエーテル	diethylene glycol dimethyl ether

【表 2】

表 2.

組成分	実施例										比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7			
アルカリ可溶性樹脂 (A) (重量部)	90				95							95	100				
		95		95		95	95		100	100				80			
			100														
				5	5	5		100				5		20			
	10	5					5				100						
エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物 (B) (重量部)	90	80	90	100	100	90	80	100	90	100	90	100	100	100			
	10	20					20		10								
			10			10					10						
光重合開始剤 (C) (重量部)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11			
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6			
	800		700	100	800	800		800	600		800	400	2500	100			
溶剤 (D) (重量部)		800	100	700													
										800							
添加剤 (重量部)																	
	0.01		0.005					0.01									
		0.01	0.005	0.01		0.01			0.01	0.01							
					0.005						0.005						
							1		5								
粘度						2											
	10.2	9.7	9.2	11.6	11.8	11.4	10.3	22.4	24.2	25.8	2.5	26.8	2.5	13.2			
	20.5	20.2	21.0	21.1	21.5	21.5	20.5	20.6	25.0	21.2	20.6	34.0	8.0	21.8			
	13.1	11.3	12.9	11.8	13.2	11.0	11.5	12.0	11.7	16.5	12.7	13.2	14.0	25.5			
溶剤 (D) 飽和蒸気圧	1.7	4.0	1.8	3.8	1.7	1.7	8.7	1.7	1.7	0.7	1.7	1.7	1.7	3.1			

B-1
B-2ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
ジペンタエリスリトールテトラアクリレート

10

20

30

40

50

B-3	P O 変性グリセロールトリアクリレート
C-1	2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-1-
ブタノン	
C-2	4,4' - ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン
C-3	2,2' -ビス(2-クロロアミノ)-4,4' ,5,5' -テトラフェニルビイミ
ダゾール	
Diglyme	ジエチレングリコールジメチルエーテル
PGMEA	プロピレングリコールメチルエーテルアセテート
EEP	エチル3-エトキシプロピオネート
γ -butyrolactone	γ -ブチロラクトン
n-butyl acetate	n-ブチルアセテート
界面活性剤-1	商品名フロラード(住友3M社製)
界面活性剤-2	商品名SF-8427(東レダウコーニングシリコン社製)
密着促進剤-1	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
架橋剤-1	商品名1031S(ジャパンエポキシ社製)
希釈剤-1	商品名RE801 (帝国インキ社製)
【0063】	

【表 3】

表 3

評価項目	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
線状残痕	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	○	△
雲状残痕	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	×	△	×	△
基板内部の塗布均一性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	△	×	×
基板周辺の膜厚偏差	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	×

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

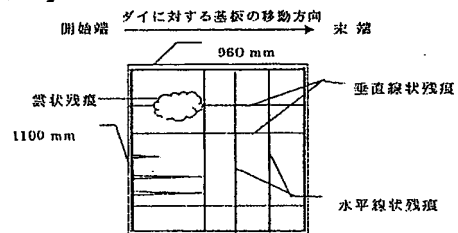
50

【 0 0 6 4 】

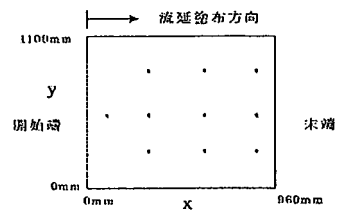
【図 1】 線状残痕及び雲状残痕を示す略図

【図 2】 膜厚の測定点を示す略図

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 5/00

Z

C 0 9 D 163/00

(72)発明者 施俊安

台湾台南市裕忠一街91號

(72)発明者 許博義

台湾台南市708世平一街8巷6號

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA18 AB14 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 BJ06 CA00

CB13 CB41 CC03 DA19 FA17

2H089 MA04X MA05X NA05 NA06 NA17 PA05 QA12 QA13 QA14 SA17

TA01 TA18

4J038 CR001 CR002 DA031 DA032 FA071 FA072 GA06 GA07 KA03 KA06

KA12 MA15 NA01 NA18 PA01 PB08 PC03

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-233998

(43)Date of publication of application : 19.08.2004

(51)Int.Cl. G03F 7/004
G02F 1/1339
G03F 7/032
G03F 7/033
// C09D 4/00
C09D 5/00
C09D163/00

(21)Application number : 2004-016640

(71)Applicant : QIMEI INDUSTRY CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.2004

(72)Inventor : LEE SHUNKEN

SEI BAIKA

RIN HAKUSEN

SHI SHUNAN

KYO HAKUGI

(30)Priority

Priority number : 2003 92102282

Priority date : 30.01.2003

Priority country : TW

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR SPACER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition for spacers which adopts a flow coating method in the case of coating a large-sized substrate for a liquid crystal display, is so excellent in uniformity of coating within the substrate as not leaving linear traces (including horizontal linear traces and vertical linear traces) and cloudy traces, and ensures a small film thickness variation in the periphery of the substrate.

SOLUTION: The photosensitive resin composition for spacers comprises (A) an alkali-soluble resin, (B) a polymerizable compound having an ethylenically unsaturated bond, (C) a photopolymerization initiator and (D) a solvent, and the photosensitive resin composition has a viscosity of 3.0-18.0 cps at 25° C, a solid content of 10-35 wt.% and a contact angle of $\leq 21^\circ$ between the photosensitive resin composition and a large-sized substrate for a liquid crystal display.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the photopolymer constituent for spacers applied to the large-sized substrate for liquid crystal displays by the flow casting applying method, and is the photopolymer constituent for spacers concerned.

(A) Alkali fusibility resin,

(B) The polymerization nature compound which has an ethylene nature unsaturated bond,

(C) a photopolymerization initiator — and

(D) Contain a solvent.

It is the photopolymer constituent for spacers whose contact angle with the large-sized substrate for liquid crystal displays of this photopolymer constituent it is in the range whose viscosity in 25 degrees C is 3.0-18.0cps, and the content of solid content is 10 - 35 % of the weight, and is 21 or less degrees.

[Claim 2]

Said solvent (D) is a photopolymer constituent for spacers according to claim 1 whose maximum vapor tension in 25 degrees C is 4.5 or less mm-Hg.

[Claim 3]

Said alkali fusibility resin (A) is a photopolymer constituent for spacers according to claim 1 which is the copolymer which consists of the configuration unit guided from an unsaturated-carboxylic-acid (a1) monomer, a configuration unit guided from an epoxy group (a2) content partial saturation monomer, and a configuration unit guided to a list from the above (a3) (a1) and (a2) the olefin nature partial saturation monomer of an except.

[Claim 4]

Said large-sized substrate for liquid crystal displays is a photopolymer constituent for spacers according to claim 1 whose die length of at least one side of the substrate is 800mm or 800mm or more.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTICES

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

the thing about the spacer photopolymer constituent for liquid crystal displays which can adopt the flow casting applying method and can be suitably applied in case this invention is applied to the large-sized substrate for liquid crystal displays — it is — especially — a line — without producing a scar (a horizontal line-like scar — and perpendicular — a line — a scar being included) and a cloud-like scar, it excels in the spreading homogeneity inside a substrate, and the thickness deflection of the substrate circumference is related with the photopolymer constituent for spacers which it is low and can be developed using an alkaline developer.

[Background of the Invention]

[0002]

Conventionally, in order to hold fixed spacing of two glass substrates uniformly on the occasion of manufacture of a liquid crystal display, making spacer beads, such as a glass bead or a plastics bead, sprinkle between substrates is known. From being sprinkled at random on a glass substrate, these spacer beads always had red (R), green (G), and the inclination to incline at least toward a blue (B) picture element part, consequently incident light had the problem to which it is scattered on and the contrast of a liquid crystal display falls.

[0003]

In order to improve these problems, the approach of forming a spacer with a photolithography technique is proposed. According to this approach, a photopolymer spacer can solve the above-mentioned problem from it being formed in the spacer of the shape of a dot, or a stripe after developing negatives on a substrate, and a spacer being made to sprinkle thru/or exist also in areas other than R, G, and B pixel. Moreover, according to this approach, since a cell gap is controllable with the spreading thickness of a photopolymer, control of cell gap width of face is easy, and the liquid crystal display (LCD) which is whenever [high analysis] can be obtained.

[0004]

In recent years, a 680mmx880mm—730mmx920mm fourth generation substrate has come [on the other hand, / in manufacture of a liquid crystal display, / enlargement of substrate size is a necessary inclination and] to be developed from the first 320mmx400mm first generation substrate through a 370mmx470mm second generation substrate and a 550mmx650mm third generation substrate. As a purpose of enlargement of substrate size, the correspondence to the needs of a large-sized display, reduction-ization of a manufacturing cost, etc. are mentioned. The trend about enlargement of substrate size is facing to the substrate of the fifth more than generation with which, die length of at least one side is set to 1000mm or more, and 960mmx1100mm, 1100mmx1250mm, 1100mmx1300mm, 1500mmx1800mm, 1800mmx2000mm, etc. will be mentioned as this substrate from now on, for example.

[0005]

When the size of a substrate is less than [550mmx650mm], generally the photopolymer ingredient for spacers is applied on a substrate by the rotation applying method, but by this

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

horizontal — and perpendicular — a line — a scar being included) and a cloud-like scar.

[Means for Solving the Problem]

[0011]

The above-mentioned technical problem is solved with the photopolymer constituent for spacers of this invention.

That is, this invention is a photopolymer constituent for spacers whose contact angle of a photopolymer constituent and the large-sized substrate for liquid crystal displays it is a photopolymer constituent for spacers containing (A) alkali fusibility resin, the polymerization nature compound which has (B) ethylene nature unsaturated bond, (C) photopolymerization initiator, and the (D) solvent, and this photopolymer constituent is in the range whose viscosity in 25 degrees C is 3.0–18.0cps, and the content of solid content is 10–35 % of the weight, and is 21 or less degrees.

[0012]

This invention is a photopolymer constituent for spacers applied to the large-sized substrate for liquid crystal displays by the flow casting applying method. Furthermore, the photopolymer constituent for spacers concerned (A) Alkali fusibility resin, the polymerization nature compound which has (B) ethylene nature unsaturated bond, (C) A photopolymerization initiator and the (D) solvent are contained, it is in the range whose viscosity in 25 degrees C is 3.0–18.0cps, and the content of solid content is 10–35 % of the weight. And this photopolymer constituent A contact angle with the large-sized substrate for liquid crystal displays is the photopolymer constituent for spacers which is 21 or less degrees.

[Effect of the Invention]

[0013]

after applying and prebaking if the viscosity of a resin constituent exceeds 18.0cps so that the below-mentioned examples 1–3 of a comparison or the below-mentioned example 5 of a comparison may also show the photopolymer constituent for spacers of this invention — the spacer film — a line — a scar arises. Moreover, when the viscosity of a photopolymer constituent is less than 3.0cps so that the evaluation result of the below-mentioned examples 4 and 6 of a comparison may also show, or when solid content is less than 10 % of the weight, after applying and prebaking, a cloud-like scar arises on the spacer film, and the spreading homogeneity inside a substrate worsens. Furthermore, if the contact angle of a resin constituent and a large-sized substrate exceeds 21 degrees so that the evaluation result of the example 7 of a comparison may also show, the thickness deflection of the spacer film cast on the large-sized substrate will exceed 5%, adjusting conditions, such as viscosity of a resin constituent, solid content, maximum vapor tension of a solvent (D), and a contact angle of a photopolymer constituent and a large-sized substrate, within the limits of this invention on the other hand according to this invention — a line — without producing a scar and a cloud-like scar, it excels in the spreading homogeneity inside a substrate, and the thickness deflection of the substrate circumference can be low and the photopolymer constituent for spacers which can suit the large-sized substrate for liquid crystal displays by the flow casting applying method can be offered. Furthermore, by this invention, productive efficiency of the enlarged substrate can be made into twice [about] compared with the substrate of the fourth generation.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0014]

(A) Alkali fusibility resin

A copolymer, phenol-novolac resin, etc. which the alkali fusibility resin (A) in this invention points out meltable resin to an alkaline water solution, for example, have a carboxyl group are mentioned.

[0015]

The desirable alkali fusibility resin in this invention is the copolymer which consisted of partial saturation monomers of others which form the unsaturated-carboxylic-acid monomer which forms a configuration unit (a1), the epoxy group content partial saturation monomer which forms a configuration unit (a2), and a configuration unit (a3).

[0016]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

rotation applying method, when the inclination which thickness increases is in the circumference part of a substrate, consequently the thickness of the liquid crystal film serves as an uniformity and liquid crystal is developed, a hue is uneven and image quality worsens. Moreover, since the utilization factor of the photopolymer ingredient when using the rotation applying method is only 10% or less, waste of a photopolymer ingredient and productive efficiency fall.

[0008]

Since when substrate size is more than 730mmx920mm saves the amount of the photopolymer ingredient used per unit area, it is changed into the flow casting-rotation applying method (slit-spin coating) by the spreading method of a photopolymer ingredient from the rotation applying method. By this approach, a photopolymer ingredient can be applied to a substrate by the flow casting applying method, subsequently a substrate can be rotated, and a photopolymer ingredient can distribute homogeneity on a substrate. although, as for the advantage of this flow casting / rotation spreading method, the amount of the photopolymer ingredient used be reduce sharply and the use effectiveness of an ingredient be a point which become about 20% (the use effectiveness of the ingredient in the rotation apply method be about 10%), it be one side, and since a part for the resist which became unnecessarily extra-thick in the periphery of a substrate be unremovable, there be a fault that costs, such as cleaning equipment and a penetrant remover, also increase.

[0007]

When substrate size is enlarged and die length of at least one side is set to 1000mm or more from now on, in order to improve the utilization ratio of a photopolymer ingredient, it is predicted that the method of "nonrotation spreading" is used, for example, as for the spreading method of a photopolymer ingredient, use of the approach (the flow casting applying method is called hereafter) of flow casting spreading not using rotation spreading is considered. For example, the technique about manufacture of the color filter of the fifth generation corresponding to enlargement of a substrate and equipment are stated to nonpatent literature 1 using the flow casting applying method. Moreover, having applied the flow casting coater to the liquid crystal display manufacturing technology is stated to nonpatent literature 2.

[0008]

The fault that it is lost by the amount of resist with the unnecessary periphery of a substrate as for above-mentioned flow casting spreading, and its costs, such as cleaning equipment and a penetrant remover, increase while unlike rotation spreading the use effectiveness of a photopolymer ingredient is 100% and the costs of a photopolymer ingredient are reduced sharply is improved. Consequently, a manufacturing cost is effectively reducible.

[0009]

however — the case where the flow casting applying method is used — a line — it is easy to produce a scar and a cloud-like scar, and the spreading homogeneity inside a substrate worsens, and it is becoming difficult to secure the homogeneity of the whole screen from there being a problem that the thickness deflection of the substrate circumference is high with the formation of a large-sized screen of the latest television, a personal computer, etc. especially.

[Nonpatent literature 1] incorporated company techno Times company issue and the "monthly display" of the November, 2002 issue — the 36th page

[Nonpatent literature 2] the Kogyo Chosakai Publishing issue and the June, 2002 issue separate volume "an electronic ingredient" (Japanese version) — the 107th page

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0010]

the time of applying to the large-sized substrate for liquid crystal displays, though this invention is made in view of the above situations, and the technical problem raises the use effectiveness of a photopolymer ingredient and increase of a manufacturing cost is suppressed — a line — it excels in the spreading homogeneity inside a substrate, and is in offering the photopolymer constituent for spacers with which the thickness deflection of the substrate circumference is low with a constituent, and suits the flow-casting applying method, without producing a scar (a

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

The percentage of the configuration unit (a1) in the above-mentioned alkali fusibility resin (A) as a concrete example of the unsaturated-carboxylic-acid monomer which is 5–50 weight section preferably, and forms this configuration unit (a1) Partial saturation monocarboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, alpha-chloro acrylic acid, an ethyl acrylic acid, and cinnamic acid Partial saturation dicarboxylic acid (anhydride), such as a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, a citraconic acid, and an anhydrous citraconic acid, and the partial saturation multiple-valued carboxylic acids more than trivalent (anhydride) are mentioned. They are an acrylic acid and a methacrylic acid more preferably in these unsaturated-carboxylic-acid monomers. Each partial saturation monomer is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0017]

Moreover, the percentage of the configuration unit (a2) in the above-mentioned alkali fusibility resin (A) as a concrete example of the epoxy group content partial saturation monomer which is 10–70 weight section preferably, and forms this configuration unit (a2) Metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, alpha-ethyl metaglycidyl acrylate, An acrylic acid-3, 4-epoxy butyl, a methacrylic acid-6, 7-epoxy heptyl, alpha-ethyl acrylic acid-6, 7-epoxy heptyl, o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether p-vinylbenzyl glycidyl ether, etc. are mentioned. They are glycidyl methacrylate, a methacrylic acid-6, 7-epoxy heptyl, o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether, and p-vinylbenzyl glycidyl ether preferably in these.

[0018]

And the percentage of the configuration unit (a3) in the above-mentioned alkali fusibility resin (A) as a concrete example of the partial saturation monomer of others which are 0–70 weight section preferably, and form this configuration unit (a3) Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid chain-like alkyl ester, such as sec-butyl methacrylate and t-butyl methacrylate; Methyl acrylate, Acrylic-acid chain-like alkyl ester, such as isopropyl acrylate; Cyclohexyl methacrylate, 2-methylcyclohexyl methacrylate, dicyclopentanyl methacrylate, Methacrylic-acid annular alkyl ester, such as dicyclopentanyl oxy-ethyl methacrylate and isobornyl methacrylate; Cyclohexyl acrylate, 2-methylcyclohexyl acrylate, dicyclopentanyl acrylate, Acrylic-acid annular alkyl ester, such as dicyclopentanyl oxy-ethyl acrylate; A diethyl maleate, Dicarboxylic acid diester, such as diethyl fumarate and itaconic-acid diethyl 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyalkyl ester [such as 2-hydroxypropyl methacrylate and 4-hydroxy butyl methacrylate]; or styrene, alpha methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, etc. are mentioned. Styrene, t-butyl methacrylate, dicyclopentanyl methacrylate, dicyclopentanyl oxy-ethyl acrylate, and p-methoxy styrene are desirable in these. Each monomer is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0019]

As a solvent used for manufacture of the alkali fusibility resin (A) of this invention Benzene, toluene, a xylene, a methanol, ethanol, the ethylene glycol monomethyl ether, Diethylene-glycol wood ether, a tetrahydrofuran, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, a methyl ethyl ketone, and an acetone are mentioned. Diethylene-glycol wood ether and propylene glycol methyl ether acetate are desirable in these. These solvents are independent, or can be used together and used.

[0020]

A general radical polymerization initiator can be used for manufacture of alkali fusibility resin (A), for example, peroxides, such as azo system compounds, such as azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), and azobisisobutyronitrile, and 2 and 2', 2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2', 2'-azobis-2-methyl butyronitrile, and benzoyl peroxide, can be used for it.

[0021]

the weight average molecular weight of the alkali fusibility resin (A) of this invention — general —

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 3,000-100,000 -- desirable -- 4,000-80,000 -- it is 5,000-60,000 still more preferably. Alkali fusibility resin is independent or can control the molecular weight of alkali fusibility resin (A) by mixing and using two or more sorts.

In addition, by using the copolymer which consists of a monomer of - (a3) starting (a1) as alkali fusibility resin (A), the photopolymer constituent which the resin (A) concerned excelled [constituent] in alkali fusibility, and was formed using this becomes the thing excellent in ultraviolet-rays hardenability, and the spacer of the mechanical characteristic and the thermal property of having excelled further can be formed.

[0022]

(B) The polymerization nature compound which has an ethylene nature unsaturated bond the amount of the polymerization nature compound (B) used which has an ethylene nature unsaturated bond in this invention -- the alkali fusibility (resin A) 100 weight section -- receiving -- desirable -- the 5 - 220 weight section -- it is the 50 - 140 weight section still more preferably.

[0023]

The polymerization nature compound (B) which has an ethylene nature unsaturated bond in this invention consists of an ethylene nature unsaturated compound which has one or more ethylene nature partial saturation radicals. As an ethylene nature unsaturated compound which has one ethylene nature partial saturation radical For example, acrylamide, acryloyl morpholine (meta), the 7-amino-3, 7-dimethyl octyl (meta) acrylate, iso butoxy methyl (meta) acrylamide, isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Ethyl diethylene-glycol (meta) acrylate, tert-octyl (meta) acrylamide, Diacetone (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, dicyclopentamethyl(meth)acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, tetra-chlorophenyl (meta) acrylate, 2-tetra-chloro phenoxy ethyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Tetrabromo phenyl (meta) acrylate, 2-tetrabromo phenoxy ethyl (meta) acrylate, 2-trichlorophenoxy ethyl (meta) acrylate, TORIBUROMO phenyl (meta) acrylate, 2-TORIBUROMO phenoxy ethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, a vinyl caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, phenoxy ethyl (meta) acrylate, pentachlorophenyl (meta) acrylate, Pentabromophenyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, and bornyl (meta) acrylate are mentioned.

[0024]

moreover, as an ethylene nature unsaturated compound which has two or more ethylene nature partial saturation radicals For example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, JISHIKURO PENTENIRUJI (meta) acrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Caprolactone denaturation tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate tri(meth)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethylene oxide (it is hereafter written as "EO") Denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, propylene oxide (it is hereafter written as "PO") Denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, polyester TERUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Caprolactone denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Ditrimehtyl propane tetrapod (meta) acrylate, EO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, the acrylate (meta) of phenol novolak poly glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0025]

As a desirable thing, among the above-mentioned ethylene nature unsaturated compounds,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/27

JP.2004-233998.A [DETAILED DESCRIPTION]

7/18 ページ

(D) is 4.5 or less mmHg, it is hard to produce a cloud-like scar.

[0032]

although measurement of maximum vapor tension can generally use a well-known approach -- this invention -- setting -- transformer PIRESHON -- the maximum vapor tension of the solvent (D) concerned can be measured more to accuracy by using law (gas flow method).

[0033]

the amount of the solvent (D) used in this invention -- the alkali fusibility (resin A) 100 weight section -- receiving -- the 500 - 2,500 weight section -- it is the 550 - 2,000 weight section still more preferably.

[0034]

As a solvent (D) used for the photopolymer constituent of this invention, the solvent of ether and ester can be used and the ethylene glycol monopropyl ether, diethylene-glycol wood ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, etc. are mentioned as ether. On the other hand as ester, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, and 3-ethoxy ethyl propionate are mentioned. Diethylene-glycol wood ether, propylene glycol methyl ether acetate, and 3-ethoxy ethyl propionate are desirable among these solvents. Said solvent is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0035]

In the photopolymer constituent for spacers of this invention, in order to raise the spreading engine performance, a surfactant can be used, the amount of the surfactant used -- the alkali fusibility (resin A) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0 - 6 weight section -- it is 0 - 3 weight section preferably.

[0036]

As an example of the above-mentioned surface active agent, the polyoxyethylene lauryl ether. Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene stearyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether; Polyoxyethylene octyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether; A polyethylene-glycol JIRAU rate, polyethylene-glycol diester [such as polyethylene-glycol distearate,] -- sorbitan fatty acid ester; -- fatty-acid denaturation polyester; -- by the following trade name besides tertiary amine denaturation polyurethane KP (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), SF-8427 (Dow Corning Toray Silicone), The poly foam (the Yoeische fats-and-oils chemical-industry company make), EFUTOPPU (TOKEMU products company make), a megzer fuck (Dainipon Ink & Chemicals, Inc. make), Fluorad (Sumitomo 3M make), the Asahi guard, Sir chlorofluorocarbon (Asahi Glass Co., Ltd. make), etc. can be mentioned. These surfactants are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0037]

The photopolymer constituent for spacers of this invention can blend the high molecular compound, the adhesion accelerator, an antioxidant, ultraviolet ray absorbers, condensation inhibitors, cross linking agents, diluents, etc. other than various additives, for example, a bulking agent, and the alkali fusibility resin (A) of this invention if needed, this invention -- setting -- the amount of this additive used -- the alkali fusibility (resin A) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0 - 10 weight section -- desirable -- 0 - 6 weight section -- it is 0 - 3 weight section still more preferably.

[0038]

As an example of these additives, bulking agents, such as glass and an alumina, and polyvinyl alcohol, Polyacrylic acid, polyethylene-glycol monoalkyl ether, poly phloroalkyl acrylate, etc., High molecular compounds other than alkali fusibility resin (A), and vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidioxypropylmethyldimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, Adhesion accelerators, such as 3-methacryloxy propyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/27

especially Trimethylolpropane triacrylate, EO denaturation trimethylolpropane triacrylate, PO denaturation trimethylolpropane triacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, Dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, and ditrimethylolpropanetetraacrylate are mentioned.

[0026]

(C) Photopolymerization initiator

the polymerization nature (compound B) 100 weight section in which the amount of the photopolymerization initiator (C) used in this invention has an ethylene nature unsaturated bond -- receiving -- desirable -- 0.02 - 60 weight section -- it is 0.5 - 30 weight section still more preferably.

[0027]

It is chosen out of an acetophenone system compound and a biimidazole system compound as this photopolymerization initiator (C). Among those, as an acetophenone system compound, - dimethoxy AZOKISHI acetophenone, and p-dimethylamino acetophenone, alpha, and alpha', 2'-dimethyl-2-phenyl acetophenone, p-methoxy acetophenone, and 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl] 2-morpholino-1-propanone, 2-benzyl-2-N, and N-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-1-butanone are mentioned, for example.

[0028]

As a biimidazole system compound, for example Moreover, 2-(o-KURORU phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-fluoro phenyl)-4, 5, and -diphenyl imidazole dimer -- 2-(o-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(2, 4-dimethoxy phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(2-KURORU phenyl)-4, and 5-diphenyl imidazole dimer etc. is mentioned. The effectiveness of the photopolymerization initiator which used together 2-benzyl-2-N, N-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-1-butanone, 2-(2-KURORU phenyl)-4, and 5-diphenyl imidazole dimer in these is comparatively desirable.

[0029]

The photopolymer constituent for spacers of this invention may add the photopolymerization initiator of a benzophenone system compound further, and, specifically, has a - bis (dimethylamino) benzophenone, and thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton, and thioxan ton-4-sulfone, benzophenone, 4, and 4', 4'-bis(diethylamino) benzophenone etc. as a photopolymerization initiator of this benzophenone system compound. In addition, acyloins, such as alpha-diketones, such as benzyl and diacetyl, and a benzoin Acyloin ether, such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin iso-propyl ether, 2, 4, a 6-TORIMECHIRU-benzoyl diphenylphosphine oxide, screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- acyl phosphinic acid ghosts, such as a 2, 4, and 4-trimethyl benzyl phosphinic acid ghost, -- There are peroxides, such as halogenated compounds, such as quinones, such as anthraquinone and 1,4-naphthoquinone, a phenacyl chloride, TORIBU ROM methylphenyl sulfone, and tris (TORIKURORO methyl)-s-triazine, and G t-butyl peroxide. A benzophenone system compound is desirable in these, and the effectiveness of a 4 and 4'-bis(diethylamino) benzophenone is most excellent especially.

[0030]

The photopolymer constituent for spacers of this invention carries out mixed preparation of alkali fusibility resin (A), the polymerization nature compound (B) which has an ethylene nature unsaturated bond, and the photopolymerization initiator (C) at homogeneity, and is obtained. Usually, the suitable organic solvent for the photopolymer constituent for spacers of this invention is added, a constituent is dissolved, and it is used by changing into a solution condition.

[0031]

(D) Solvent

The solvent used for this invention is chosen from the organic solvent which is easy to carry out the mutual dissolution with other organic components. 4.5 or less mm-Hg of 4.0 or less mmHg of maximum vapor tension [in / in this solvent (D) / 25 degrees C] is 3.8 or less mmHg still more preferably. After applying the photopolymer constituent for spacers to the large-sized substrate for liquid crystal displays as the vapor pressure in 25 degrees C of this solvent

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/27

JP.2004-233998.A [DETAILED DESCRIPTION]

8/18 ページ

trimethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, And 2 and 2-thio screw (4-methyl-6-t-butylphenol), Anti-oxidants, such as 2 and 6-G t-butylphenol, and 2-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole, Condensation inhibitors, such as ultraviolet ray absorbers, such as an alkoxy benzophenone, and sodium polyacrylate, The cross linking agent and a diluent like trade names REB01 and REB02 (imperial ink company) which consist of epoxy compound or resin, such as trade name Epicoat 1031S (Japan epoxy resin company), can be mentioned.

[0039]

3.0-18.0cps of 4.0-16cps of viscosity [in / in the photopolymer constituent for spacers of this invention / a room temperature (25 degrees C)] is 5.0-14.0cps still more preferably preferably. It is easy to produce a cloud-like scar after spreading that the viscosity is less than 3.0cps, and the spreading homogeneity inside a substrate worsens. If the viscosity exceeds 18.0cps on the other hand -- after spreading -- a line -- it is easy to produce a scar. the viscosity of the above-mentioned photopolymer constituent -- 25-degree C constant temperature -- it measured on condition that rotational frequency 6rpm with E mold rotational viscometer in the bottom. Moreover, the viscosity of the photopolymer constituent of this invention can be adjusted or controlled by the class and the amount of alkali fusibility resin (A), a solvent (D), and the additive used.

[0040]

As for the solid content content of the photopolymer constituent for spacers of this invention, usual is 15 - 30 % of the weight still more preferably 12 to 32% of the weight preferably ten to 35% of the weight. It is easy to produce a cloud-like scar after spreading that a solid content content is less than 10 % of the weight, and the spreading homogeneity inside a substrate worsens. If a solid content content exceeds 35 % of the weight -- after spreading -- a line -- it is easy to produce a scar. The measuring method of solid content was measured by the heating method. In this invention, solid content can be adjusted or controlled by the class and the amount of the polymerization nature compound (B) which has a solvent (D), alkali fusibility resin (A), and an ethylene nature unsaturated bond, and the additive used.

[0041]

the photopolymer constituent for spacers of this invention -- a contact angle with the large-sized substrate for liquid crystal displays -- usually -- it is 7 - 15 degrees still more preferably 5 to 18 degrees preferably 21 or less degrees. If the contact angle exceeds 21 degrees, the spreading homogeneity inside a substrate will worsen and the thickness deflection of the substrate circumference will become high. When especially the contact angle concerned is in within the limits 5 to 18 degrees, the thickness deflection phenomenon (phenomenon in which thickness deflection becomes high) of the substrate circumference stops arising. This contact angle can be measured by the sessile drop method (Sessile Drop law), can trickle the photopolymer constituent for spacers into a large-sized glass substrate, and, more specifically, can measure the include angle of dropping and 30 seconds after by using a contact angle meter (CA-VPhy consensence interface science incorporated company 150 mold contact angle meter). In this invention, this contact angle can be adjusted or controlled by adding selection of a solvent (D), the class of alkali fusibility resin (A), and the additive (for example, diluent) of a suitable surfactant and suitable others.

[0042]

After the photopolymer constituent for spacers of this invention prepares above-mentioned component (A) - (D) as a solution condition by mixing using various kinds of mixers, it is applied to a large-sized substrate by flow casting spreading, and forms a photopolymer constituent layer by removing a solvent by prebaking. Although the conditions of prebaking change also with the class of each component, and blending ratio of coal, it is usually 1 minute - a 15-minute about room at 70 degrees C - 90 degrees C. After prebaking and exposing through a predetermined pattern mask in a photopolymer constituent layer, a predetermined pattern is formed by usually developing negatives, for example with a 23*2-degree C developer for 30 seconds to 5 minutes, and removing an unnecessary part. As a beam of light used in the case of exposure, ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, are desirable. As a black light, a high pressure mercury

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/27

THIS PAGE BLANK (USPTO)

vapor lamp and a metal halide lamp can be used.

[0043]

It is mentioned, the thing which made the transparency electric conduction film adhere to the non-alkalinity glass used for a liquid crystal display etc., for example, soda glass, Pyrex (trademark) glass, quartz glass, and these glass as a large-sized substrate, the optoelectric-transducer substrate used for a solid state image sensor etc., for example, a silicon substrate etc., etc. The black matrix (light-shielding film) from which these substrates generally isolate each pixel is formed. Moreover, the length of at least one side of the above-mentioned large-sized substrate is a thing (800mm or 800mm or more), and, as for the photopolymer constituent for spacers which is 1000mm or 1000mm or more, and is applied to this invention in these large-sized substrates, the length of at least one side can use it more suitably preferably. However, this does not bar using the photopolymer constituent for spacers of this invention for substrates other than the above-mentioned large-sized substrate, i.e., the substrate with which no die length of one side exceeds 800mm, even if the photopolymer constituent for spacers of this invention is the case where it is used for the substrate with which all these die length of one side does not exceed 800mm, while raising the use effectiveness of a photopolymer ingredient and suppressing increase of a manufacturing cost — a line — without producing a scar (horizontal — a line — a scar being included) and a cloud-like scar, it excels in the spreading homogeneity inside a substrate, and the thickness deflection of the substrate circumference can be low, and can suit the flow casting applying method.

[0044]

As a developer, for example Moreover, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, A sodium hydrogencarbonate, potassium carbonate, a potassium hydrogencarbonate, a specific silicate, Meta-silic acid sodium, aqueous ammonia, ethylamine, diethylamine, Dimethylethanamine, tetramethylammonium hydroxide, Tetraethylammonium hydroxide, a choline, a pyrrole, a piperidine. Concentration can use 0.001 – 10 mass % and the alkaline water solution in which it was made to dissolve so that it may become 0.01 – 1 mass % preferably for alkaline compounds, such as 1 and 8-diazabicyclo-[5, 4, 0]-7-undecene. In addition, when the developer which consists of such an alkaline water solution is used, generally it can wash with water after development, and a pattern can be formed by being further air-dry with the compressed air and compression nitrogen. After that, with heating apparatus, such as a hot plate and oven, if it is on predetermined time, for example, a hot plate, about this pattern in predetermined temperature, for example, 150 degrees C – 250 degrees C, in [5 minutes –] 60 minutes and in oven, the pixel pattern made into the purpose can be obtained by carrying out heat-treatment (postbake) for 30 – 90 minutes.

[Example]

[0045]

Hereafter, an example and the example of a comparison are given and the gestalt of operation of this invention is explained still more concretely. However, this invention is not restrained at all by these examples.

[0046]

[The synthetic example of alkali fusibility resin (A)]

<The synthetic example a>

Under nitrogen-gas-atmosphere mind, in the 1000ml 4 Thu openings flask equipped with a nitrogen gas inlet, the stirrer, the heater, the cooling pipe, and the thermometer The methacrylic-acid monomer (MAA is called hereafter) 30 weight section, a glycidyl methacrylate monomer (GMA is called hereafter) Feed of 25 weight sections, the t-butyl methacrylate monomer (TBMA is called hereafter) 25 weight section, the styrene monomer (SM is called hereafter) 20 weight section, and the diethylene-glycol wood ether solvent (diglyme) 240 weight section was carried out. The feed method of each monomer was made into the package addition method. The temperature of an oil bath was raised in the condition that the contents of this 4 Thu openings flask are stirred, to 85 degrees C. And the 2 and 2'-azobis-2-methyl butyronitrile (AMBN) 2.4 weight section was melted in the diethylene-glycol wood ether (diglyme) 20 weight section, and the amount of five division into equal parts of this solution was added in the 4 Thu

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

openings flask for every hour. The temperature of a solution was raised at 85 degrees C, this temperature was held for 6 hours, the polymer was picked out from the 4 Thu openings flask after polymerization completion, the solvent was volatilized, and the alkali fusibility resin whose weight average molecular weight (Mw) is 31,024 was obtained. The configuration units to which the configuration unit to which the configuration unit to which the configuration unit to which the ratio of the configuration unit guided from each monomer in this alkali fusibility resin a is guided from MAA is guided from 30 weight sections and GMA is guided from the 25.2 weight sections and TBMA is guided from the 25.3 weight sections and SM were the 19.5 weight sections.

[0047]

<Synthetic example b-e>

Except having changed the class of monomer and the dosage, and the dosage of a polymerization initiator, alkali fusibility resin b-e was obtained on the same operating instructions as the synthetic example a, and the molecular weight was evaluated. Manufacture conditions and the obtained weight average molecular weight of resin are shown in Table 1.

[0048]

[Preparation of the photopolymer constituent for spacers]

<Examples 1-7 and the examples 1-7 of a comparison>

the polymerization nature compound (B) which have the component show in Table 2, i.e., an ethylene nature unsaturated bond, and a photopolymerization initiator (C) and other additives be mixed using the alkali fusibility (resin A) 100 weight section (solid content) obtained in the above-mentioned synthetic example, it dissolved in the solvent (D), it be mixed, and the solution of the photopolymer constituent for spacers be prepared.

[0049]

[The method of evaluation]

The various photopolymer constituents for spacers of Table 2 were mixed with the oscillating stirrer, the 15-micrometer paint film was applied to the 1100mmx960mm large-sized glass substrate by flow casting spreading after an appropriate time, the paint film of the photopolymer constituent after prebaking for 5 minutes at 85 degrees C was obtained, the paint film was evaluated about the following items, and the result was shown in Table 2. And after irradiating ultraviolet-rays (exposure machine Canon PLA- 501 F) 300 mJ/cm2 through the predetermined pattern mask and being immersed in the 23**2-degree C developer for 2 minutes, the rinse was carried out to this photopolymer constituent paint film with pure water. The unnecessary part was removed by these actuation, postbake was carried out for 40 minutes at 200 more degrees C, and the pixel pattern was obtained on the glass substrate. And it evaluated according to the following evaluation criteria, and the result was shown in Table 3.

[0050]

[Evaluation criteria]

"viscosity" the viscosity of a photopolymer constituent — 25-degree C constant temperature — measured under the conditions of rotational frequency 6rpm with E mold rotational viscometer (Tokyo Seimitsu Co., Ltd. make) in the bottom. The unit of the value shown in Table 2 is a centipoise (cps).

[0051]

"Solid content" Five cc of photopolymer constituents for spacers was dropped at the aluminum board, and 220 degrees C and desiccation processing for 30 minutes were carried out. Solid content was calculated according to the weight difference before and behind the desiccation. The unit of the value shown in Table 2 is weight %.

[0052]

"Contact angle" By the sessile drop method, the photopolymer constituent for spacers was dropped at the large-sized glass substrate, and the include angle 30 seconds after dropping was measured using the contact angle meter (CA-VPby consonance interface science incorporated company 150 mold contact angle meter). The unit of the value shown in Table 2 is whenever.

[0053]

"Maximum vapor tension" It measured at 25 degrees C using the transformer PIRESHON method (gas flow method). The unit of the value shown in Table 2 is mmHg.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

[0054]

"— a line — scar" After applying the photopolymer constituent for spacers to the 1100mmx960mm large-sized glass substrate and prebaking for 5 minutes at 85 degrees C by the flow casting applying method, the paint film of a photopolymer constituent was obtained, and a sodium lamp — using — — a line — the phenomenon of scar" was inspected visually and it evaluated in accordance with the following criteria. The result is shown in Table 3. a line — a scar — a horizontal line-like scar — and perpendicular — a line — the scar is included and the configuration was shown in drawing 1 — it appears like.

O : — a line — with no scar

** : — a line — not remarkable, although there are a little scars

x : — a line — those with a scar

[0055]

"Cloud-like scar" After applying the photopolymer constituent for spacers to the 1100mmx960mm large-sized glass substrate and prebaking for 5 minutes at 85 degrees C by the flow casting applying method, the paint film of a photopolymer constituent was obtained. And the phenomenon of a "cloud-like scar" was visually inspected using the sodium lamp, and it evaluated in accordance with the following criteria. The result is shown in Table 3. The configuration of a cloud-like scar appears in the appearance shown in drawing 1.

O : with no cloud-like scar

** : It is not remarkable although there are a little cloud-like scars.

x : Those with a cloud-like scar

[0056]

"Spreading homogeneity inside a substrate" After applying the photopolymer constituent to the 1100mmx960mm large-sized glass substrate by the flow casting applying method and prebaking for 5 minutes at 85 degrees C, the paint film of a photopolymer constituent was obtained. Product made from Tencor The thickness of a paint film was measured using the needle contact process measuring instrument of an alpha-step mold. The point of measurement of this thickness is shown in drawing 2.

[0057]

as Thickness FT (avg) — nine point of measurement — that is, (x [mm] y [mm]) (240,275), (480,275), (720,275), (240,550), (480,550), (720,550), (240,825), and (480,825) (720,825), the average of the thickness in a location is acquired. As FT(x y) max The thickness maximum in the thickness in said nine point of measurement was obtained, the thickness minimum value in the thickness in said nine point of measurement was obtained as FT(x y) min, and the following criteria estimated paint film ***** inside a substrate from the calculation result of a bottom type based on these values. The result is shown in Table 3.

[Formula 1]

[0058]

$$\frac{FT(x,y)_{\max} - FT(x,y)_{\min}}{2 \times FT(\text{avg})} \times 100\%$$

O : less than 3%

** : 3-5%

x : Exceed 5%.

[0059]

"Thickness deflection of the substrate circumference" The average (FT (avg)) of the thickness in nine point of measurement is acquired using the needle contact process measuring instrument of the alpha-step mold made from Tencor like evaluation of the above "the spreading homogeneity inside a substrate." Moreover, as FT (edge), the substrate circumference (x [mm] y [mm]) (10,550) The thickness in a location was obtained and the following criteria estimated the thickness deflection of the substrate circumference based on these values (absolute value). The

evaluation result is shown in Table 3.

[0060]

O $\{ (FT(\text{edge}) - FT(\text{avg})) / FT(\text{avg}) \} \times 100\% < 3\%$

** $\{ (FT(\text{edge}) - FT(\text{avg})) / FT(\text{avg}) \} \times 100\% = 3 - 5\%$

x $\{ (FT(\text{edge}) - FT(\text{avg})) / FT(\text{avg}) \} \times 100\% > 5\%$

"Ratio of the configuration unit guided from a monomer" Fourier transform infrared spectrophotometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer, the product made from Nicolet, and Nexus 470) It measured and the result was shown in Table 1. The unit of the value shown in Table 1 is the weight section.

"Weight-average-molecular-weight (Mw)" It measured on condition that the following using the gel-permeation-chromatography (GPC) equipment of Waters (Waters). The measurement result is shown in Table 1.

Column: KD-806M

Detector: Water RI-2410

Mobile phase: THF (rate-of-flow 1.0cc/min)

Let the polystyrene of standard molecular weight be metrics.

The contents stated above are the comparatively good examples of this invention, and do not limit the operation range of this invention with it. All of easy or equal modification and qualification which were performed based on the range and the contents of an invention description of the claim patent of this invention are claimed to be what is contained under the category of the technique indicated in the range of a claim patent of this invention.

[0061]

[Table 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/08/27

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表 1. アルカリ可溶性樹脂 (A) を製造する各組成比率

樹脂	反応条件										樹脂の物性			
	フィードの組成 (質量部)										モノマーから誘導される構成単位の比率 (質量部)			
	MAA	GMA	TEMA	SM	AMB	DMG	DMG	DMG	DMG	DMG	MAA	GMA	TEMA	SM
a	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024		
b	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012		
c	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354		
d	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614		
e	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213		

MAA メタクリル酸モノマー
 GMA グリシジルメタクリレート
 TEMA 1-ブチルメタクリレート
 SM スチレンモノマー
 AMB 2,2'-azobis(2-amethyl butyronitrile)
 DMG ジエチレングリコールジメチルエーテル

[0062]
 [Table 2]

組成成分	反応条件										反応条件									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A: 水溶性アクリル酸系樹脂 (A)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
B: 水溶性アクリル酸系樹脂 (B)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
C: 水溶性アクリル酸系樹脂 (C)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
D: 水溶性アクリル酸系樹脂 (D)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
E: 水溶性アクリル酸系樹脂 (E)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
F: 水溶性アクリル酸系樹脂 (F)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
G: 水溶性アクリル酸系樹脂 (G)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
H: 水溶性アクリル酸系樹脂 (H)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
I: 水溶性アクリル酸系樹脂 (I)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
J: 水溶性アクリル酸系樹脂 (J)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
K: 水溶性アクリル酸系樹脂 (K)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
L: 水溶性アクリル酸系樹脂 (L)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
M: 水溶性アクリル酸系樹脂 (M)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
N: 水溶性アクリル酸系樹脂 (N)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
O: 水溶性アクリル酸系樹脂 (O)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
P: 水溶性アクリル酸系樹脂 (P)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
Q: 水溶性アクリル酸系樹脂 (Q)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
R: 水溶性アクリル酸系樹脂 (R)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
S: 水溶性アクリル酸系樹脂 (S)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
T: 水溶性アクリル酸系樹脂 (T)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
U: 水溶性アクリル酸系樹脂 (U)	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024								
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0	25.2	25.3	9.6	21012							
	TEMA	30	20	25	25	4.1	240	85	30.1	20.5	25.2	24.2	14354							
	SM	25	25	30	20	0.7	240	85	30.0	25.3	25.3	19.4	52614							
V: 水溶性アクリル酸系樹脂 (V)	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213								
	DMG	30	30	25	15	8.2	240	80	30.1	30.1	25.2	14.6	4213							
	MAA	30	25	25	20	2.4	240	85	30.0	25.2	25.3	19.5	31024							
	GMA	30	25	35	10	3.1	240	85	30.0</											

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表 3

評価項目	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
樹状突起	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	○	△
雲状突起	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	×	△	×	△
基板内部の塗布均一性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	△	×	×
基板周辺の膜厚偏在	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	×

[Brief Description of the Drawings]
[0064]
[Drawing 1] a line — the schematic drawing showing a scar and a cloud-like scar
[Drawing 2] Schematic drawing showing the point of measurement of thickness

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)